

AN

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

12109498

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 6306591 A2 941101 <No. of Patents: 001>

PRODUCTION OF WATER-REPELLENT HARD-COATED COATING FILM (English)

Patent Assignee: SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Author (Inventor): KITAMURA MAKOTO; TSUTAO TOMOSHIGE; UEHARA TAKESHI

IPC: \*C23C-014/34;

CA Abstract No: 122(14)163721N

Derwent WPI Acc No: C 95-019709

Language of Document: Japanese

Patent Family:

| Patent No         | Kind | Date   | Applc No    | Kind | Date           |
|-------------------|------|--------|-------------|------|----------------|
| <b>JP 6306591</b> | A2   | 941101 | JP 93102437 | A    | 930428 (BASIC) |

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 93102437 A 930428

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04634691

PRODUCTION OF WATER-REPELLENT HARD-COATED COATING FILM

PUB. NO.: 06-306591 [JP 6306591 A]

PUBLISHED: November 01, 1994 (19941101)

INVENTOR(s): KITAMURA MAKOTO

TSUTAO TOMOSHIGE

UEHARA TAKESHI

APPLICANT(s): SEKISUI CHEM CO LTD [000217] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-102437 [JP 93102437]

FILED: April 28, 1993 (19930428)

INTL CLASS: [5] C23C-014/34

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To produce a hard-coated coating film excellent in wear resistance and water-repellency by forming a coating film composed of mixed layers of a metallic oxide and a fluororesin on a base material by applying a specific high frequency power.

CONSTITUTION: A target is constituted of the metallic oxide and the fluororesin. A coating film composed of mixed layers of the metallic oxide and the fluororesin is formed on the base material by a high frequency sputtering method by applying 1.0 to 4.0W high frequency power per 1cm<sup>2</sup> target to the target. Thus the coating films are used as protective films for transparent base materials for lense, mirror, etc.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306591

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 14/34

識別記号 庁内整理番号

A 9046-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-102437

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 北村 真

大阪府枚方市南楠葉2-36-10

(72)発明者 葛尾 友重

奈良県奈良市朱雀3-4-2

(72)発明者 上原 剛

奈良県奈良市朱雀3-4-12

(54)【発明の名称】 摺水性ハードコート皮膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐擦傷性に優れ摺水性の高い摺水性ハードコート皮膜の製造方法を提供する。

【構成】 金属酸化物(例えば、 $SiO_2$ )およびフッ素系樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン)からなるターゲットに、該ターゲット $1\text{cm}^2$ あたり $1.0\sim4.0\text{W}$ の高周波電力を与えて、高周波スパッタリング法により、基材上に金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物およびフッ素系樹脂からなるターゲットに、該ターゲット  $1 \text{ cm}^2$ あたり  $1.0 \sim 4.0 \text{ W}$ の高周波電力を与えて、高周波スパッタリング法により、基材上に金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜を形成することを特徴とする撥水性ハードコート皮膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レンズ、ミラー、自動車・建築用窓ガラスやその他の透明基材の保護膜として利用される、耐擦傷性に優れ撥水性の高い撥水性ハードコート皮膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラスやプラスチックスなどの基材上に撥水性の高い皮膜を設ける技術としては、ポリテラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂を真空蒸着、スパッタリングなどの手段により、該基材上に形成する方法が公知である(特開平1-304936号公報、特開平4-48068号公報)。

【0003】しかし、フッ素系樹脂の皮膜は撥水性に優れるが、耐擦傷性が不十分であり、ハードコート皮膜として利用することはできない。そこで、耐擦傷性を備えた撥水性皮膜として、特開平3-153859号公報には、プラスチックス基材上に金属酸化物層を下地層とし、該金属酸化物層上に金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層が形成された皮膜が開示されている。

【0004】この公報によると、プラスチックス基材上に下地層として金属酸化物層を真空蒸着法によって形成し、該下地層の上に、金属酸化物およびフッ素系樹脂からなるターゲットを用いて、高周波スパッタリング法によって、金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜を形成している。そして、この高周波スパッタリング法による皮膜形成を、 $100 \text{ mm} \phi$ の前記のターゲットに  $50 \text{ W}$ の高周波電力(ターゲット面積  $1 \text{ cm}^2$ あたり  $0.64 \text{ W}$ )を与えるという条件で行っている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記、金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層が形成された皮膜は、耐擦傷性は優れているが、フッ素系樹脂単独膜に比べて水に濡れ易く、撥水性に問題がある。特に、耐擦傷性を大きくするために、金属酸化物の割合を増やした皮膜では、一層水に濡れ易くなる。本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、その目的は耐擦傷性に優れ撥水性の高い撥水性ハードコート皮膜の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属酸化物およびフッ素系樹脂からなるターゲットに、該ターゲット

$1 \text{ cm}^2$ あたり  $1.0 \sim 4.0 \text{ W}$ の高周波電力を与えて、高周波スパッタリング法により、基材上に金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜を形成することを特徴とする。

【0007】金属酸化物としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_3\text{Al}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の一種または複数種が挙げられる。

【0008】また、フッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド等が挙げられる。特に、ポリテトラフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が撥水性が高いので好ましい。

【0009】また、基材としては、特に限定されることなく、例えば、ガラス、プラスチックス、金属、セラミックス等が挙げられる。

【0010】以下、本発明を図によって説明する。図1は、本発明の撥水性ハードコート皮膜の製造に使用する高周波スパッタリング装置を示している。3はスパッタ室を示し、該スパッタ室3は、ロータリーボンプと油抜散ポンプとの組合せによりなる排気装置1にて適宜な真空度を保つように排気され、排気後にはバルブ2の開閉操作によってスパッタガスとしてのアルゴンガス、ヘリウムガス等が導入されるようになっている。

【0011】前記スパッタ室3内の上部には、基材Aを吊り下げ状態に支持する陽極4が設置されている。前記スパッタ室3の下部には、前記陽極4に対向する位置に、シールド部材6にてシールドされつつマッチング回路7に接続された陰極としてのターゲット8が配置されている。更に、マッチング回路7は高周波電源9と接続されている。なお、該ターゲット8と前記陽極4との間にはシャッタ5を介在させてある。

【0012】金属酸化物およびフッ素系樹脂からなるターゲット8は、金属酸化物およびフッ素系樹脂から構成されていれば、特に限定されるわけがないが、例えば、図2(側面図)および図3(平面図)に示した構成のものが挙げられる。図2および図3において、ターゲット8は、金属酸化物からなる円板8aの上にフッ素系樹脂よりなる扇状片8bを放射状に設けたものである。そして、ターゲット8のフッ素系樹脂と金属酸化物との面積比率は、上記扇状片8bの面積を変化させることによって変えられ得る。以下の説明において、フッ素系樹脂の面積を金属酸化物の面積で割ったものを、被覆率と定義する。ターゲットの形状の一例としては、 $100 \text{ mm} \phi$ の円板が挙げられ、この場合は上記金属酸化物の面積は $78.5 \text{ cm}^2$ となる。

【0013】本発明においては、前記ターゲット  $1 \text{ cm}^2$ あたり  $1.0 \sim 4.0 \text{ W}$ 、好ましくは  $1.25 \sim 2.$

5 Wの高周波電力を与えて、高周波スパッタリングを行い、基材上に金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜を形成する。高周波電力を小さくすれば、撥水性の低い皮膜となり、大きくなるとターゲットの温度上昇が激しくなり、ターゲットに与える損傷が大きくなる。

【0014】次に、前記のスパッタリング装置を使用して、撥水性ハードコート皮膜を製造する方法を説明する。まず、スパッタ室3内の陽極4に基材Aを吊り下げ、金属酸化物およびフッ素系樹脂からなるターゲット8を配置する。次に、スパッタ室3内を排気装置1を用いて $1 \times 10^{-4}$  Torr以下に排気した後、バルブ2を開くことにより、アルゴンガス等の不活性ガスをスパッタ室3内に導入し所定圧力を調整した後、高周波電源9により上記ターゲット8に高周波を印加し、両極間で放電を行わせると、該ターゲット8の表面から飛び出した原子および分子は、対向の前記陽極4側の基材Aに付着し、その表面に金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜が形成される。

【0015】成膜時のスパッタ室3内の圧力は $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$  Torrが好ましい。圧力が高くても、低くても不活性ガスの放電が安定しないため、成膜を連続して行うことが不可能となる。

【0016】金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜の膜厚は厚いほど耐擦傷性が高くなるので好ましい。特に、プラスチックス基材の場合は $1 \mu\text{m}$ 以上であれば極めて優れた耐擦傷性が付与される。しかし、 $5 \mu\text{m}$ 以上になると、基材と膜との密着性が低下する。撥水性については、 $300 \text{ \AA}$ 以上あれば、十分である。

【0017】

【作用】本発明によって形成された皮膜は、金属酸化物およびフッ素系樹脂の混合層からなる皮膜であり、皮膜中にフッ素系樹脂がC-F<sub>3</sub>およびC-F<sub>2</sub>結合を多く持った状態で存在するため、高い撥水性を保ったまま耐擦傷性を有するものと考えられる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために、その実施例を示す。

【0019】実施例1

図1に示したスパッタリング装置のスパッタ室3内の陽極4にスライドガラス基材(75×25×1.1mm)

を吊り下げ状態で取り付け、図2および図3に示したターゲット8を陽極4に対向して配置した。ターゲット8として、金属酸化物として石英ガラス(SiO<sub>2</sub>)、フッ素系樹脂としてポリテトラフルオロエチレン(厚さ2mm、淀川化成社製)を使用し、SiO<sub>2</sub>ターゲットは100mmφ×5mm厚の円板とし、被覆率は0.5に設定した。次にスパッタ室3内を $6 \times 10^{-4}$  Torr以下に排気した後、アルゴンガスをマスフローコントローラーを用いてスパッタ室3内に10SCCM導入し、そのスパッタ室内圧力を $6 \times 10^{-3}$  Torrに調整後、陰極としてのターゲット8に高周波を印加し、高周波電力をターゲット1cm<sup>2</sup>あたり3.82Wでスパッタリングを行い $500 \text{ \AA}$ の膜厚の皮膜を形成した。なお、膜厚測定は以下のようにして行った。基材Aの一部をポリイミド製のテープでマスキングして成膜し、成膜後このテープを剥がすことによって生ずる段差を触針式の膜厚計で読み取って膜厚とした。

【0020】実施例2～7

高周波電力、ターゲットの被覆率および皮膜の膜厚を表20に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして皮膜を形成した。

【0021】比較例1

ターゲットとしてポリテトラフルオロエチレンのみを使用し、高周波電力をターゲット1cm<sup>2</sup>あたり1.27Wでスパッタリングを行ったこと以外は、実施例1と同様にして皮膜を形成した。

【0022】比較例2～6

高周波電力、ターゲットの被覆率および皮膜の膜厚を表1に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして皮膜を形成した。

【0023】上記実施例および比較例の皮膜を試料として以下の物性評価を行い、結果を表1に示した。

(1) 水濡れ性試験：水に対する接触角を液滴法で測定した。

(2) 耐擦傷性試験：#000のスチールワールを試料表面にある圧力で押し当てた状態で、試料を20回転させる。その後の膜の表面状態を目視観察し、膜表面に傷がつかないときの最大圧力(単位:g/cm<sup>2</sup>)をもつて耐擦傷性の指標とした。

【0024】

(表1)

|     |   | 成膜条件                       |               |           | 物性評価結果        |                                |
|-----|---|----------------------------|---------------|-----------|---------------|--------------------------------|
|     |   | 高周波電力<br>W/cm <sup>2</sup> | ターゲット<br>の被覆率 | 膜厚<br>(Å) | 水濡れ性試験<br>(度) | 耐擦傷性試験<br>(g/cm <sup>2</sup> ) |
| 実施例 | 1 | 3.82                       | 0.5           | 500       | 98            | 220                            |
|     | 2 | 1.91                       | 0.7           | 500       | 105           | 180                            |
|     | 3 | 1.91                       | 0.5           | 500       | 101           | 220                            |
|     | 4 | 1.91                       | 0.3           | 500       | 92            | 320                            |
|     | 5 | 1.27                       | 0.5           | 500       | 101           | 220                            |
|     | 6 | 1.08                       | 0.5           | 500       | 92            | 220                            |
|     | 7 | 1.08                       | 0.5           | 1000      | 92            | 250                            |
| 比較例 | 1 | 1.27                       | 1.0           | 500       | 108           | 20以下                           |
|     | 2 | 0.38                       | 0.7           | 500       | 93            | 180                            |
|     | 3 | 0.38                       | 0.5           | 500       | 78            | 220                            |
|     | 4 | 0.38                       | 0.3           | 500       | 56            | 320                            |
|     | 5 | 0.76                       | 0.5           | 500       | 83            | 220                            |
|     | 6 | 4.01                       | 0.5           | 500       | 106           | 220                            |

【0025】表1から明らかなように、同じ被覆率では高周波スパッタリング時の高周波電力をターゲット1cm<sup>2</sup>あたり1.0～4.0Wとしたものは、接触角が大きくなり撥水性が大きいことが分かる。また、高周波電力をターゲット1cm<sup>2</sup>あたり1.0～4.0Wとしたものは、被覆率を小さくして耐擦傷性を高めても接触角の低下は僅かであり、優れた耐擦傷性と高い撥水性を兼ね備えた皮膜が形成されたことが分かる。なお、高周波電力を高めて成膜された比較例6の皮膜は性能は良いが、ターゲットが熱により変形するので厚膜化が困難であった。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の撥水性ハードコート皮膜の製造方法の構成は前記した通りであり、金属酸化物およびフッ素系樹脂からなるターゲットに、ターゲット1cm<sup>2</sup>あたり1.0～4.0Wの高周波電力を与えて高周波スパッタリングを行うので、種々の基材上に耐擦傷性に優れ撥水性の高い撥水性ハードコート皮膜を製造できる。本発明によって得られる皮膜は、レンズ、ミラー、自動車・建築用窓ガラスやその他の透明基材の保護膜として利用され得、撥水性に優れるので汚染防止のための膜と

しても効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の撥水性ハードコート皮膜の製造に使用する高周波スパッタリング装置の一例を示す概略構成図である。

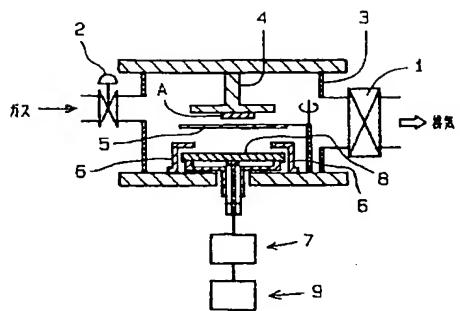
【図2】図2は、本発明に使用するターゲットの一例を示す側面図である。

【図3】図3は、図2のターゲットの正面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 排気装置
- 2 パルプ
- 3 スパッタ室
- 4 陽極
- 5 シャッタ
- 6 シールド部材
- 7 マッチング回路
- 40 8 ターゲット
- 8 a 円板
- 8 b 扇状片
- 9 高周波電源
- A 基材

【図1】



【図2】



【図3】

